

PRODUCTION OF ZEOLITE X TYPE MOLDED PRODUCT

Patent Number: JP5163015

Publication date: 1993-06-29

Inventor(s): INAOKA WATARU; others: 01

Applicant(s):: TOSOH CORP

Requested Patent: JP5163015

Application Number: JP19910349742 19911210

Priority Number(s):

IPC Classification: C01B33/34 ; B01J20/18

EC Classification:

Equivalents: JP3066430B2

Abstract

PURPOSE: To provide a method for producing a zeolite X type molded product, capable of producing a highly pure low silica X type zeolite molded product, the synthesized low silica X type zeolite molded product being able to be used for an adsorptionseparating agent, etc., as a molded product having a large adsorption capacity as such or after exchanged with other ions such as Ca ions.

CONSTITUTION: A method for producing an X type zeolite molded product is characterized by crystallizing a molded product containing X type zeolite powder having a silica/alumina ratio of <2.5, a kaolin type clay, sodium hydroxide and potassium hydroxide, when the X type zeolite molded product having a silica/alumina ratio of <2.5 is produced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-163015

(43)公開日 平成5年(1993)6月29日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 1 B 33/34
B 0 1 J 20/18

識別記号 庁内整理番号
G 6750-4G
C 8516-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-349742

(22)出願日

平成3年(1991)12月10日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 稲岡 亘

山口県新南陽市政所4丁目6番1-306号

(72)発明者 原田 敦

山口県新南陽市政所4丁目6番2-322号

(54)【発明の名称】 ゼオライトX型成形体の製造方法

(57)【要約】

【構成】シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライト成形体を製造するに際し、シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライト粉末、カオリン型粘土、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを含む成形体を結晶化することを特徴とするX型ゼオライト成形体の製造方法。

【効果】高純度な低シリカX型ゼオライト成形体を製造することが可能である。このようにして合成された低シリカX型ゼオライト成形体は、そのままあるいはほかのイオン、例えば、Caでイオン交換され、吸着容量の大きい成形体として吸着分離剤などに使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライト成形体を製造するに際し、シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライト粉末、カオリン型粘土、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを含む成形体を結晶化することを特徴とするX型ゼオライト成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結合剤含有量の少ないシリカ／アルミナモル比の低いX型ゼオライト成形体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、著しく高い吸着容量を有し、例えば空素と酸素とを主成分とする混合ガスから吸着分離法によって酸素を分離、濃縮するなどの目的で使用するのに適したシリカ／アルミナモル比の低いX型ゼオライト成形体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】通常、合成されたX型ゼオライトのシリカ／アルミナモル比は2.5であるが、合成時にNaOHに加えKOHを共存させることによって、そのシリカ／アルミナモル比を2.0にまで下げることができる。ゼオライトのシリカ／アルミナモル比を下げることは、結晶中のアルミニウム原子の数が増加することであり、従って、カチオンの数が増加することとなる。一般にゼオライトへの空素、酸素などの分子の吸着は物理吸着と呼ばれ、このカチオンの数が多いほどその吸着容量は増加することとなる。ここでは、以下、シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライトを低シリカX型ゼオライトと呼ぶこととする。低シリカX型ゼオライトの製造方法については、特開昭53-8400号公報、特開昭61-222919号公報、特開昭64-56112号公報などに記載されている。

【0003】通常、X型ゼオライトを、吸着分離剤などとして工業的に利用する場合には、合成したX型ゼオライト粉末に、結合剤として粘土等を添加し、ペレットあるいはビーズのような成形体にして使用される。添加される粘土の量は約25重量部であり、従って、ゼオライト成形体の有する吸着容量は、ゼオライト粉末が有する吸着容量に対し、粘土の添加分だけ減少してしまうこととなる。その解決の為に、粘土をほとんど含有しない成形体、即ち、バインダーレス成形体の製造方法がこれまで提案されている。その中で、低シリカX型ゼオライト成形体のバインダーレス化の方法については、特開昭61-222919号公報に記載されている。これは低シリカX型ゼオライト粉末を使用することなく、カオリンを原料とする成形体をメタカオリンに転化した後、結晶化することにより、低シリカX型ゼオライト成形体を製造する方法である。その方法によると、高純度の低シリカX型ゼオライト成形体を得るためにには、多量の細孔

形成物質（有機物）をカオリンの成形体製造時に添加し、加熱し、燃焼させて多孔質のメタカオリン成形体とし、その後結晶化することが必要である。しかしながらこの方法では有機物の燃焼により極めて大きな発熱を伴う結果、温度制御が難しく、成形体の細孔をうまく制御することが極めて困難となり、それ故、高純度な低シリカX型ゼオライト成形体を得ることが難しい。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の様な困難を回避した低シリカX型ゼオライトを90重量%以上含有するX型ゼオライト成形体を製造する方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低シリカX型ゼオライト成形体の製造における各因子について鋭意検討を行い本発明に至った。

【0006】即ち、本発明の要旨は、低シリカX型ゼオライト成形体を製造するに際し、シリカ／アルミナモル比が2.5より低いX型ゼオライト粉末、カオリン型粘土、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムを含む成形体を結晶化することにより、A型ゼオライト等の不純物の生成を抑制し、高純度な低シリカX型ゼオライト成形体を製造する方法である。

【0007】以下、本発明を説明する。

【0008】本発明で、使用する低シリカX型ゼオライト粉末は、特開昭53-8400号公報、特開昭64-56112号公報などに記載されている方法で製造すればよい。例えば、特開昭53-8400号公報には、ナトリウム、カリウム、アルミネートおよびシリケートの各イオンを含有する溶液を混合し、下記の組成

$$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \quad 1.3 \sim 2.2$$

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{SiO}_2 \quad 2.0 \sim 4.5$$

$$\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad 0.6 \sim 0.9$$

$$\text{H}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \quad 10 \sim 35$$

混合物を得、約50℃の温度で結晶化が完了するまでの十分な時間結晶化させることにより、低シリカX型ゼオライト粉末を得る方法が開示されている。この低シリカX型ゼオライト粉末100重量部に対し、カオリン型粘土を10～50重量部、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、さらに造粒助剤として有機系、無機系の添加剤を加え、十分混合し混練する。得られた捏和物を通常の押出し成形機で押出し成形する。捏和物に練り込む水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの添加量は、成形体中のカオリン型粘土に含まれるアルミニウム量に対し、モル比で表わして、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$ 比が0.2～3.0となることが好ましい。この比が低すぎると結晶化が十分進行せず、高すぎるとA型ゼオライトなどの不純物が生成するからである。また、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの比は、モル比で表わして、 $\text{Na}_2\text{O} / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 比が0.1～0.9の

範囲に入ることが好ましい。練り込みを行わずに、必要な水酸化ナトリウムと水酸化カリウムの全量を、熟成・結晶化時に使用する水溶液中に添加した場合には、不純物であるA型ゼオライト、ソーダライトなどが共生したり、あるいは、添加したカオリン型粘土が低シリカX型ゼオライトへうまく転化せず、目標とする高純度に到達しない。未焼成のカオリン型粘土を使用した場合には、成形体を600℃で焼成し、カオリン型粘土を反応性に富むメタカオリンに転化する。この焼成した成形体を、NaOHとKOH水溶液中において、40～100℃の温度で数時間～数日間保持し、熟成・結晶化することによって、90重量%以上の低シリカX型ゼオライトを含むゼオライト成形体が得られる。

【0009】

【発明の効果】本発明の方法によれば、高純度な低シリカX型ゼオライト成形体を製造することが可能である。このようにして合成された低シリカX型ゼオライト成形体は、そのままあるいはほかのイオン、例えば、Caでイオン交換され、吸着容量の大きい成形体として吸着分離剤などに使用することができる。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0011】実施例1

まず、シリカ／アルミナモル比2.0の低シリカX型ゼオライト粉末を以下の手順によって合成した。

【0012】水酸化アルミニウム1,040gを50wt%水酸化ナトリウム水溶液1,335gに攪拌しながら溶解し、溶液(a)を得た。5,000gの水に85.3wt%水酸化カリウム1,435gを溶解し、この溶液を50wt%水酸化ナトリウム水溶液2,335gと混合し、溶液(b)を得た。ケイ酸ナトリウム(Na₂O: 9.6wt%, SiO₂: 30.9wt%)2,266gを添加し、冷却しながら5分間混合した。ゲル化の後、36℃で2日間熟成し、統いて70℃で16時間結晶化した。得られた粉末を純水で十分に洗浄し、100℃で一晩乾燥した。ドライ換算で1,410gの粉末を得た。その化学組成は、モル比で表わして、0.75Na₂O・0.25K₂O・Al₂O₃・2.0SiO₂であった。また、結晶中のKイオンを全てNaイオン交換したNa型ゼオライトの格子定数をX線回折からもとめた結果、25.02オングストロームであって、この値からもシリカ／アルミナモル比は2.00と算出された。さらに、この低シリカX型ゼオライト粉末の相対湿度80%に於ける水分吸着容量は、32.4%であった。

【0013】この低シリカX型ゼオライト粉末222gに、カオリン型粘土を56g、水酸化ナトリウム15g、水酸化カリウム7g及び造粒助剤としてカルボキシメチルセルロースを8g添加し、また、押出し成形が可

10

20

30

40

50

能となるよう適當量の水を加えて、十分に混合・混練した。得られた捏和物を通常の押出し成形機で直径1.5mmの太さで押出し成形した。この成形体を110℃で乾燥後、600℃で2時間焼成し、カオリン型粘土をメタカオリンにした。冷却後、水に浸漬し、吸着された空気などの気体をできる限り水と置換した後、水酸化ナトリウム90g及び水酸化カリウム42gを含む水溶液800cc中に投入した。40℃で2日間、統いて90℃で2日間放置して結晶化を行った。結晶化終了後、得られた成形体と母液を分離して、成形体に付着した水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどを十分に水で洗浄した後に、110℃で乾燥した。X線回折によって結晶解析を行った結果、X型ゼオライト以外の結晶相は全く認められず、カオリン型粘土がX型ゼオライトに転移していることを確認した。また、一部をNa型にし、その格子定数を測定したところ、25.03オングストロームであり、算出されたシリカ／アルミナモル比は1.96であった。また、このゼオライト成形体の相対湿度80%に於ける水分吸着容量は、31.4%であり、X型ゼオライトの含有率は97%であった。

【0014】実施例2

実施例1で使用した低シリカX型ゼオライト粉末139gに、600℃で2時間焼成したカオリン型粘土を56g、水酸化ナトリウム15g、水酸化カリウム7g及び造粒助剤としてカルボキシメチルセルロースを6g添加し、また、押出し成形が可能となるよう適當量の水を加えて、十分に混合・混練し、捏和物を得た。その後は、600℃で2時間の焼成を行わなかった以外は実施例1と同一処理を行った。X線回折によって結晶解析を行った結果、X型ゼオライト以外の結晶相は全く認められず、Na型の格子定数は、25.02オングストロームであり、算出されたシリカ／アルミナモル比は2.00であった。また、このゼオライト成形体の相対湿度80%に於ける水分吸着容量は、30.8%であり、X型ゼオライトの含有率は95%であった。

【0015】実施例3

実施例1で使用した低シリカX型ゼオライト粉末222gに、カオリン型粘土を56g、水酸化ナトリウム30g、水酸化カリウム14g及び造粒助剤としてカルボキシメチルセルロースを5g添加し、また、押出し成形が可能となるよう適當量の水を加えて、十分に混合・混練した。得られた捏和物を実施例1と同様に成形、乾燥、焼成処理を行った。冷却後、水に浸漬し、吸着された空気などの気体をできる限り水と置換した後、水酸化ナトリウム75g及び水酸化カリウム35gを含む水溶液800cc中に投入した。50℃で10日間放置して結晶化を行った。結晶化終了後、得られた成形体と母液を分離して、成形体に付着した水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどを十分に水で洗浄した後に、110℃で乾燥した。X線回折によって結晶解析を行った結果、X型

ゼオライト以外の結晶相は全く認められず、Na型の格子定数を測定したところ、25.01オングストロームであり、算出されたシリカ／アルミナモル比は2.05であった。また、このゼオライト成形体の相対湿度80%に於ける水分吸着容量は、30.1%であり、X型ゼオライトの含有率は9.3%であった。

【0016】比較例1

実施例1で使用した、低シリカX型ゼオライト粉末2.2gに、カオリン型粘土を5.6g、及び造粒助剤としてカルボキシメチルセルロースを8g添加し、また、押出し成形が可能となるよう適当量の水を加えて、十分に混合・混練した。得られた捏和物を実施例1と同様に、成形、乾燥、焼成処理を行った。冷却後、水に浸漬し、吸着された空気などの気体をできる限り水と置換した後、水酸化ナトリウム10.5g及び水酸化カリウム4.9gを含む水溶液800cc中に投入した。40℃で2日間統いて90℃で2日間放置して結晶化を行った。結晶化終了後、得られた成形体と母液を分離して、成形体に付着した水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどを十分に

水で洗浄した後に、110℃で乾燥した。X線回折によって結晶解析を行った結果、X型ゼオライト以外に不純物であるA型のピークが観測された。

【0017】比較例2

実施例1で使用した低シリカX型ゼオライト粉末5.55gに、600℃で2時間焼成したカオリン型粘土を5.6g、及び造粒助剤としてカルボキシメチルセルロースを1.7g添加し、また、押出し成形が可能となるよう適当量の水を加えて、十分に混合・混練し、捏和物を得た。直径1.5mmの太さに成形し110℃で乾燥後、水に浸漬し、吸着された空気などの気体をできる限り水と置換した後、水酸化ナトリウム10.5g及び水酸化カリウム4.9gを含む水溶液800cc中に投入した。50℃で10日間放置して結晶化を行った。結晶化終了後、得られた成形体と母液を分離して、成形体に付着した水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなどを十分に水で洗浄した後に、110℃で乾燥した。X線回折によって結晶解析を行った結果、X型ゼオライト以外に不純物であるA型のピークが観測された。